



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Patentschrift**
①⑩ **DE 40 42 594 C 2**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 01 F 7/02
B 01 J 21/04
B 01 J 20/08

②① Aktenzeichen: P 40 42 594.0-41
②② Anmeldetag: 5. 11. 90
④③ Offenlegungstag: 2. 7. 92
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 15. 4. 93

DE 40 42 594 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Nukem GmbH, 8755 Alzenau, DE

⑦④ Vertreter:
Stoffregen, H., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
6450 Hanau

⑥② Teil aus: P 40 35 089.4

⑦② Erfinder:
Kadner, Martin, Dipl.-Chem., 6457 Maintal, DE;
Brandau, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 8755 Alzenau, DE;
Huschka, Hans, Dipl.-Chem. Dr., 6450 Hanau, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
US 41 98 318

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln

DE 40 42 594 C 2

Beschreibung

*Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln, wobei man ein saures Aluminiumoxid oder eine saure Aluminiumoxidsuspension mit einer Viskosität von 10 bis 500 mPa·s bei Raumtemperatur in Tröpfchen umwandelt, diese in einer wäßrigen mit einem Tensid versetzten Ammoniaklösung koaguliert, und anschließend die gebildeten Gelkügelchen altert, wäscht, trocknet und kalziniert.

Aluminiumoxidkugeln können z. B. als Adsorbentien in der Chromatographie oder als Katalysatoren oder als Katalysatorträger verwendet werden. Beim Einsatz im Festbett bietet die Kugelform des Katalysators die Möglichkeit, eine sehr gleichmäßige Packung des Katalysators im Reaktor zu erzielen. Darüber hinaus zeigen kugelförmige Träger eine geringe Neigung zur Ausbildung von unerwünschten Kanälen. In einem sich bewegendem Katalysatorbett wirkt sich die gute Fließfähigkeit runder Partikel ebenfalls vorteilhaft aus.

Aus der US-PS 41 98 318 ist ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln bekannt, bei dem eine saure Aluminiumoxidsuspension mit einer Viskosität von 5 bis 250 mPa·s in Tröpfchenform umgewandelt und diese in eine wäßrige Ammoniaklösung gegeben wird, die ein Tensid enthält. Die gebildeten kugelförmigen Teilchen werden abschließend getrocknet und kalzinieren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Aluminiumoxidformkörper mit optimaler Kugelgestalt und engem Kornspektrum verbunden mit geeigneter Porosität und hoher Bruchfestigkeit sowie geringem Abriebverlust herzustellen.

Das Problem wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Aluminiumoxidhydrosol-Tröpfchen durch eine in Vibration versetzte Düsenplatte erzeugt und nach Ausbildung der Kugelform durch seitliches Anblasen mit Ammoniakgas vorverfestigt und anschließend in einer Ammoniak-Lösung auffängt.

In Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß zur Ausbildung einer Schaumschicht in die Ammoniak-Lösung ammoniakhaltige Luft eingeblasen wird, wobei die Schaumschicht eine Höhe von 10 bis 20 mm aufweist.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Aluminiumoxidsole oder Aluminiumoxidsuspensionen können entsprechend dem Stand der Technik z. B. aus Tonerdehydraten wie Böhmit, ultrafeinem Pseudo-Böhmit, Hydrargillit oder Bayerit durch Dispergieren in wäßriger Säure, z. B. Salpetersäure, hergestellt werden. Daneben ist es möglich, auf bekannte Weise auch aus metallischem Aluminium durch Einwirkung von verdünnter Säure, z. B. HCl, Aluminiumsole oder Suspensionen zu erhalten, die sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verarbeiten lassen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Aluminiumoxidkugeln mit Durchmessern von 50 µm bis 5 mm herstellen. Durch eine mögliche Vorherberechnung der Kugelgröße lassen sich langwierige Optimierungsversuche umgehen. Bei der Herstellung wird nur ein sehr geringer Anteil an Über- und Unterkorn erzeugt.

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Aluminiumoxidteilchen ist ihre sehr gute Kugelform. Diese wirkt sich vorteilhaft auf das Fließverhalten und ebenfalls auf die Packungseigenschaften aus. Die optimale Sphärizität der Kugeln, die durch das Fehlen von Deformationen, Aus- und Einbuchtungen sowie von Anwachsungen charakterisiert ist, gewährleistet eine verbesserte Bruchfestigkeit und ein günstigeres Abriebverhalten, z. B. beim Einsatz in einem Bewegungsbett.

Beispiel 1

5,0 kg Aluminiumoxidhydrosol werden hergestellt, indem 1250 g Aluminiumoxidhydrat (Pseudoböhmit, 75% Al_2O_3 , spezifische Oberfläche nach BET 258 m^2/g) bei Raumtemperatur unter intensivem Rühren in eine Lösung aus 69,0 g Salpetersäure (65%) und 3681 g Wasser eingebracht und anschließend noch ca. 15 Minuten weitergerührt werden.

Das Sol, das eine Al_2O_3 -Konzentration von 221 g/l, eine Dichte von 1,18 kg/l und eine Viskosität von 90 mPa·s bei Raumtemperatur aufweist, wird danach in ein geschlossenes Vorratsgefäß überführt, wo es durch schwaches Rühren in Bewegung gehalten wird. Mit Hilfe von Druckluft von 0,3 bar wird das Sol aus dem Vorratsgefäß durch einen Schlauch und einen Strömungsmesser zu einer vibrierenden Düsenplatte mit 10 ringförmig angeordneten Düsen vom Durchmesser 350 µm gefördert, aus denen dünne Solstrahlen mit konstanter Geschwindigkeit ausfließen und infolge der angelegten periodischen Schwingung uniforme Tropfen bilden. Die Form der 10 Düsen war gleich und entspricht den bekannten Einstoffdüsen. Die Abweichung im Durchmesser ist bei allen 10 Düsen kleiner als ± 10 µm.

Nach einer Fallstrecke von 5 cm Länge in Luft werden die Tropfen in einem Fällgefäß mit Ammoniakgas seitlich angeblasen und dann in Ammoniaklösung aufgefangen. Dabei wandelten sich die flüssigen Tropfen in Al_2O_3 -Gelkügelchen um.

Das Anblasen der Tropfen erfolgt an jeder Düse separat aus je einem engen Röhrchen vom Durchmesser 10 mm im Abstand von etwa 1 cm.

Die Fallstrecke in Ammoniakgas ist 5 cm lang. Der Durchfluß des Sols beträgt 140 ml/min und die periodische Schwingung 1200 Hz. Dabei werden an jeder Düse 1200 Tröpfchen pro Sekunde vom Durchmesser 0,7 mm erzeugt. Das entspricht einem Durchsatz von 1,8 kg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h}$.

Die Gelkügelchen werden ca. 1 h in wäßriger Ammoniak-Lösung (10%ig) gealtert und anschließend 2 h bei 150°C getrocknet. Zur Aktivierung werden die getrockneten Teilchen 4 Stunden lang bei 650°C getempert.

Zum Vergleich wird anstelle der 10fach-Düsenplatte eine gewöhnliche Einstoffdüse von gleicher Form und gleichem Durchmesser wie die Düsen der Düsenplatte verwendet. Unter sonst gleichen Prozeßparametern werden bei einem Zehntel des Durchflusses, nämlich bei 14 ml/min ebenso große Tropfen bzw. Gelkügelchen erzeugt wie bei Verwendung der 10-Düsenplatte hergestellt wurden.

Nach der Weiterverarbeitung durch Trocknen und Aktivieren sind die Enddurchmesser der Aluminiumoxidkugeln von derselben Größe, wie die der Kugeln, die mittels der 10 Düsenplatten hergestellt worden sind.

Beispiel 2

Das Aluminiumoxidhydrosol wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt und in das Vorratsgefäß gefüllt. Bei einem Druck von 0,34 bar wird das Sol wie in Beispiel 1 mit Hilfe einer vibrierenden Düsenplatte mit 10 Düsen vom Durchmesser 760 µm in Tropfen umgewandelt.

Die angelegte Schwingungsfrequenz beträgt 500 Hz und der Durchfluß wird auf 450 ml/min eingestellt. Dabei bilden sich an jeder Düse pro Minute 30 000 Tropfen vom Durchmesser 1,4 mm. Der Durchsatz beträgt somit 6,0 kg Al₂O₃/h. Nach Umwandlung der Tropfen in Gelkugelnchen mit Hilfe von Ammoniak erfolgt die Weiterverarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 3

Das Aluminiumoxidhydrosol wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt und in das Vorratsgefäß gefüllt. Unter Verwendung einer 10fach-Düsenplatte mit Düsen vom Durchmesser 1,72 mm wird das Hydrosol bei 50 Hz Frequenz und einem Durchfluß von 460 ml/min wie in Beispiel 1 in Tropfen umgewandelt und durch Reaktion mit Ammoniak zu Gelkugeln verarbeitet. Der Durchsatz liegt somit bei 6,1 kg Al₂O₃/h. Zwecks Verbesserung der Kugelform der Gelteilchen, die unmittelbar nach dem Erhärten einen Durchmesser von 3,0 mm haben, wird die Oberflächenspannung der wäßrigen Ammoniaklösung durch Zugabe des Tensids Natriumdodecylsulfat in 0,2%iger Konzentration herabgesetzt. Durch leichtes Einblasen von Luft durch eine Glasfritte in entspannte Ammoniaklösung wird eine Schaumschicht von etwa 10 mm Höhe erzeugt, die sich ständig erneuert und formverbessernd auf die durch Reaktion mit NH₃-Gas vorgehärteten Tropfen wirkt.

Die Gelkugelnchen werden in der Ammoniaklösung gesammelt und dann wie in Beispiel 1 beschrieben weiterverarbeitet.

Beispiel 4

Ein Aluminiumoxidhydrosol, hergestellt wie in Beispiel 1, wird in Tropfen umgewandelt und nach Reaktion mit Ammoniak zu Gelkugeln verarbeitet. Die Düsen der 10fach-Düsenplatte haben einen Durchmesser von 2,40 mm. Bei einer Frequenz von 50 Hz wird ein Durchfluß von 860 ml/min eingestellt, was einem Durchsatz von 11,4 kg Al₂O₃/h entspricht. Die Ammoniaklösung wird mit 0,2 Vol.-% Natriumdodecylsulfat entspannt. Durch leichtes Einblasen von Luft durch eine Glasfritte wird eine Schaumschicht von 10 bis 20 mm Höhe erzeugt. Dadurch wird auch bei diesen großen Gelteilchen von 3,8 mm Durchmesser eine gute Kugelform erzielt. Nach dem Sammeln in der Ammoniaklösung werden die Gelkugelnchen wie in Beispiel 1 weiterverarbeitet.

Die physikalischen Eigenschaften der gemäß den Beispielen 1 bis 4 erhaltenen Aluminiumoxidkugeln sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Physikalische Eigenschaften der Aluminiumoxidkugeln

Beispiel	1	2	3	4
Spezifische Oberfläche (m ² /g)	197	198	195	201
Gesamtporenvolumen (ml/g)	0,46	0,47	0,45	0,47
Bruchfestigkeit (N)	n. b.	33	125	142
Schüttdichte (g/l)	764	748	752	743
mittlerer Durchmesser (µm)	394	772	1685	2077
Standardabweichung (µm)	11	14	40	22
Standardabweichung (%)	2,8	1,8	2,4	1,1
Mittelwert von d _{max} /d _{min}	1,015	1,012	1,039	1,039
Kugeln mit d _{max} /d _{min} < 1,09 (%)	99	99	99	99
Durchsatz (kg Al ₂ O ₃ /h)	1,8	6,0	6,1	11,4

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln, wobei man ein saures Aluminiumoxidsol oder eine saure Aluminiumoxidsuspension mit einer Viskosität von 10 bis 500 mPa·s bei Raumtemperatur in Tröpfchen umwandelt, diese in einer wäßrigen mit einem Tensid versetzten Ammoniaklösung koaguliert, und anschließend die gebildeten Gelkugelnchen altert, wäscht, trocknet und kalzinert, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminiumoxidhydrosol-Tröpfchen durch eine in Vibration versetzte Düsenplatte erzeugt und nach Ausbildung der Kugelform durch seitliches Anblasen mit Ammoniakgas vorverfestigt und anschließend in einer Ammoniak-Lösung auffängt.

2. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausbildung einer Schaumschicht in die Ammoniak-Lösung ammoniakhaltige Luft eingeblasen wird, wobei die Schaumschicht eine Höhe von 10 bis 20 mm aufweist.